

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/019572

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-434860  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年12月26日  
Date of Application:

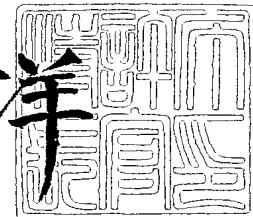
出願番号      特願2003-434860  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2003-434860]

出願人      東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

2004年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JPP032303  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 村上 誠志  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
【氏名】 多田 國弘  
【特許出願人】  
【識別番号】 000219967  
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079108  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 稲葉 良幸  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100080953  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田中 克郎  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100093861  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大賀 真司  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 011903  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法。

**【請求項 2】**

前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける当該分圧比より高いことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

**【請求項 3】**

前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満であることを特徴とする請求項2に記載の成膜方法。

**【請求項 4】**

前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の成膜方法。

**【請求項 5】**

前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることを特徴とする請求項4に記載の成膜方法。

**【請求項 6】**

四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、チャンバ内で被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、

前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記チャンバ内の圧力が $3.94 \times 10^{-4}$ 気圧以上 $1.32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと

を備えたことを特徴とする成膜方法。

**【請求項 7】**

前記第1の流量比は、2.5以上60以下であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

**【請求項 8】**

前記第1の流量比は、2.5以上15以下であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

**【請求項 9】**

前記第1の流量比は16以上であって、前記第2の流量比は16未満であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

**【請求項 10】**

前記第2の流量比は、0.3以上10以下であることを特徴とする請求項9に記載の成膜方法。

**【請求項 1 1】**

前記第1のステップ及び前記第2のステップは、チャンバ内に前記被処理基板を載置することにより、前記第1の窒化チタン膜及び前記第2の窒化チタン膜を成膜しており、

当該成膜方法は、前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記チャンバ内をバージガスでバージするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の成膜方法。

**【請求項 1 2】**

前記バージガスは、窒素ガス、水素ガス、及びアルゴンガスのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。

**【請求項 1 3】**

前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記第1の窒化チタン層及び前記第2の窒化チタン層の少なくとも一方を、窒素原子又は水素原子を含むガスでアニールするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から12のいずれか1項に記載の成膜方法。

**【請求項 1 4】**

前記窒素原子又は水素原子を含むガスは、アンモニアガス、水素ガス、窒素ガス、及びモノメチルヒドラジンガスのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項13に記載の成膜方法。

**【請求項 1 5】**

請求項1から14のいずれか1項に記載の成膜方法により成膜された窒化チタン膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜方法及び半導体装置

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) とアンモニア ( $NH_3$ ) とを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン ( $TiN$ ) 膜を成膜する成膜方法に関する。

### 【背景技術】

[0 0 0 2]

従来のTiN膜を成膜する成膜方法として、特開2000-68232号公報（特許文献1）に開示されたものがある。上記特許文献1に開示された成膜方法では、TiCl<sub>4</sub>対NH<sub>3</sub>の流量比を変えてTiN膜を成膜している。

【特許文献1】特開2000-68232号公報

【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

九九乘法表

しかしながら、上記特許文献1に開示された従来の成膜方法では、TiCl<sub>4</sub>対NH<sub>3</sub>の流量比が適切に設定されていないため、成膜中に生成したTiCl<sub>x</sub>(x=1~4)のC<sub>1</sub>やHC<sub>1</sub>により、下地膜がエッティングされてしまうという問題が生じていた。下地膜がエッティングされてしまうことにより、例えば、下地膜が導電層の場合には、導電層との間で膜剥がれが起き、コンタクト抵抗が増加してしまい、また、下地膜が誘電体膜の場合は、当該誘電体膜の静電容量が低下してしまい、ひいては素子のデバイス特性が低下するという問題が生じていた。

[0 0 0 4]

よって、本発明は、上記の課題を解決することができる成膜方法及び半導体装置を提供することを目的とする。この目的は特許請求の範囲における独立項に記載の特徴の組み合わせにより達成される。また従属項は本発明の更なる有利な具体例を規定する。

## 【課題を解決するための手段】

[0 0 0 5]

上記課題を解決するために、本発明の第1の形態によれば、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法を提供する。また、前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける前記分圧比より高いことが好ましい。例えば、前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満である。

[0006]

かかる構成によれば、第1のステップでは四塩化チタンの供給律速となる領域において第1の窒化チタン膜を成膜するため、成膜された第1の窒化チタン層中の四塩化チタンの濃度、及び反応により生じた塩素ガスや塩酸ガスといった腐食性ガスの濃度はきわめて低い。したがって、下地層が腐食性ガスによりエッティングされ易い材料により構成される場合であっても、第1のステップにおいて下地層のエッティングを抑えることができる。

[0007]

また、かかる構成によれば、第2のステップにおいて反応律速となる領域で第2の窒化チタン膜を成膜するため、良好なステップカバレッジを得ることができる。また、第2の窒化チタン膜を成膜する第2のステップでは、下地層は第1の窒化チタン膜で覆われている。第2のステップにおいて反応律速領域で第2の窒化チタン膜を成膜した場合であっても、下地層のエッチングを抑えることができる。すなわち、かかる構成によれば、下地層

のエッティングを抑えつつ、ステップカバレッジの良好な窒化チタン膜を成膜することができる。

#### 【0008】

また、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことが好ましい。この場合、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることが好ましい。

#### 【0009】

かかる構成によれば、下地層のエッティングを抑えつつ、さらに塩素濃度が低く、低抵抗な窒化チタン膜を成膜することができる。ひいては、デバイス特性の良好な素子を形成することができる。

#### 【0010】

本発明の第2の形態によれば、上記の成膜方法により成膜された窒化チタン膜を備えたことを特徴とする半導体装置を提供する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0011】

以下、図面を参照しつつ、発明の実施の形態を通じて本発明を説明するが、以下の実施形態は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではなく、また、実施形態の中で説明されている特徴の組み合わせのすべてが発明の解決手段に必須であるとは限らない。

##### 【0012】

図1は、本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。

##### 【0013】

成膜システム100は、プラズマCVDによりTi膜を成膜する2つのTi成膜装置1及び2、並びに熱CVDによりTiN膜を成膜する2つのTiN成膜装置3及び4の合計4つの成膜装置を有しており、これら成膜装置1、2、3及び4は、六角形をなすウェハ搬送室5の4つの辺にそれぞれ対応して設けられている。なお、本例において成膜システム100は、Ti成膜装置1及び2、並びにTiN成膜装置3及び4を有して構成されるが、他の例においては、Ti成膜装置1に代えて誘電体成膜装置を有して構成されてもよい。また、成膜システム100は、誘電体成膜装置をさらに有して構成されてもよい。

##### 【0014】

ウェハ搬送室5の他の2つの辺にはそれぞれロードロック室6及び7が設けられている。これらロードロック室6及び7におけるウェハ搬送室5と反対側にはウェハ搬入出室8が設けられており、ウェハ搬入出室8のロードロック室6及び7と反対側には、被処理基板の一例であるウェハWを収容するウェハ収容器である3つのフープ(FOUP)Fを取り付け、成膜システム100に対してウェハWを搬入出するポート9、10及び11が設けられている。

##### 【0015】

Ti成膜装置1及び2は、それぞれTi成膜チャンバ51を有し、TiN成膜装置3及び4は、それぞれTiN成膜チャンバ151を有し、これらTi成膜チャンバ51、TiN成膜チャンバ151、並びにロードロック室6及び7は、同図に示すように、ウェハ搬送室5の各辺にゲートバルブGを介して接続され、これらは各ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬送室5と連通され、各ゲートバルブGを閉じることによりウェハ搬送室5から遮断される。また、ロードロック室6及び7のウェハ搬入出室8に接続される部分にもゲートバルブGが設けられており、ロードロック室6及び7は、ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬入出室8に連通され、これらを閉じることによりウェハ搬入出室8から遮断される。

##### 【0016】

ウェハ搬送室5内には、Ti成膜装置1及び2、TiN成膜装置3及び4、並びにロードロック室6及び7に対して、ウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置12が設けられて

いる。このウェハ搬送装置12は、ウェハ搬送室5の略中央に配設されており、回転及び伸縮可能な回転・伸縮部13の先端にウェハWを保持する2つのブレード14a及び14bを有しており、これら2つのブレード14a及び14bは互いに反対方向を向くように回転・伸縮部13に取り付けられている。また、2つのブレード14a及び14bは個別に又は同時に伸縮可能である。なお、このウェハ搬送室5内は所定の真空度に保持されるようになっている。

#### 【0017】

ウェハ搬入出室8の天井部にはHEPAフィルタ（図示せず）が設けられており、このHEPAフィルタを通過した清浄な空気がウェハ搬入出室8内にダウントロー状態で供給され、大気圧の清浄空気雰囲気でウェハWの搬入出が行われるようになっている。ウェハ搬入出室8のフープF取り付け用の3つのポート9、10及び11にはそれぞれシャッター（図示せず）が設けられており、これらポート9、10及び11にウェハWを収容した又は空のフープが直接取り付けられ、取り付けられた際にシャッターが外れて外気の侵入を防止しつつウェハ搬入出室8と連通するようになっている。また、ウェハ搬入出室8の側面にはアライメントチャンバ15が設けられており、そこでウェハWのアライメントが行われる。

#### 【0018】

ウェハ搬入出室8内には、フープFに対するウェハWの搬入出及びロードロック室6及び7に対するウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置16が設けられている。このウェハ搬送装置16は、多関節アーム構造を有しており、フープFの配列方向に沿ってレール18上を走行可能となっており、その先端のハンド17上にウェハWを載せてその搬送を行う。

#### 【0019】

ウェハ搬送装置12及び16の動作等、成膜システム100全体の制御は、制御部19によって行われる。

#### 【0020】

このような成膜システム100においては、まず、大気圧の清浄空気雰囲気に保持されたウェハ搬入出室8内のウェハ搬送装置16により、いずれかのフープFからウェハWを一枚取り出してアライメントチャンバ15に搬入し、ウェハWの位置合わせを行う。次いで、ウェハWをロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、そのロードロック内を真空引きした後、ウェハ搬入出室5内のウェハ搬送装置12によりそのロードロック内のウェハを取り出し、ウェハWをTi成膜装置1又は2のTi成膜チャンバ51内に装入してTi膜の成膜を行い、Ti成膜後、ウェハ搬送装置12によりウェハWをTi成膜チャンバ51から取り出し、引き続きTiN成膜装置3又は4のTiN成膜チャンバ51に装入してTiN膜の成膜を行う。すなわち、Ti成膜及びTiN成膜は、in-situで連続的に実施される。その後成膜後のウェハWをウェハ搬送装置12によりロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、その中を大気圧に戻した後、ウェハ搬入出室8内のウェハ搬送装置16によりロードロック室内のウェハWを取り出し、フープFのいずれかに収容される。このような動作を1ロットのウェハWに対して行い、1セットの処理が終了する。

#### 【0021】

図2は、TiN成膜装置3を示す断面図である。TiN成膜装置3及び4は、同一の構成を有するため、以下においてTiN成膜装置3についてその構成を説明する。Ti成膜装置3は、上述したようにTiN成膜チャンバ51を有している。このTiN成膜チャンバ51は、気密に構成された略円筒状のチャンバであり、その中にはウェハWを水平に支持するためのサセプタ52がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材53により支持された状態で配置されている。

#### 【0022】

このサセプタ52はA1N等のセラミックスからなり、その外縁部にはウェハWをガイドするためのガイドリング54が設けられている。また、サセプタ52にはヒータ55が埋め込まれており、このヒータ55はヒータ電源56から給電されることによりウェハW

を所定の温度に加熱する。サセプタ52には、下部電極として機能する電極58がヒータ55の上に埋設されている。

#### 【0023】

チャンバ151の天壁151aには、絶縁部材59を介してシャワーヘッド60が設けられている。このシャワーヘッド60は、上段ブロック体60a、中段ブロック体60b、下段ブロック体60cで構成されている。下段ブロック体60cの外周近傍には、リング状をなすヒータ96が埋設されており、このヒータ96はヒータ電源97から給電されることにより、シャワーヘッド60を所定温度に加熱することが可能となっている。

#### 【0024】

下段ブロック体60cにはガスを吐出する吐出孔67と68とが交互に形成されている。上段ブロック体60aの上面には、第1のガス導入口61と、第2のガス導入口62とが形成されている。上段ブロック体60aの中では、第1のガス導入口61から多数のガス通路63が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路65が形成されており、上記ガス通路63が水平に延びる連通路63aを介してこれらガス通路65に連通している。また、上段ブロック体60aの中では、第2のガス導入口62から多数のガス通路64が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路66が形成されており、上記ガス通路64がこれらガス通路66に連通している。さらにこのガス通路66が中段ブロック体60b内に水平に延びる連通路66aに接続されており、この連通路66aが下段ブロック体60cの多数の吐出孔68に連通している。

#### 【0025】

ガス供給機構110は、クリーニングガスであるC1F<sub>3</sub>ガスを供給するC1F<sub>3</sub>ガス供給源111、Ti含有ガスであるTiC14ガスを供給するTiC14ガス供給源112、N<sub>2</sub>ガスを供給する第1のN<sub>2</sub>ガス供給源113、窒化ガスであるNH<sub>3</sub>ガスを供給するNH<sub>3</sub>ガス供給源114、N<sub>2</sub>ガスを供給する第2のN<sub>2</sub>ガス供給源115を有している。そして、C1F<sub>3</sub>ガス供給源111にはC1F<sub>3</sub>ガス供給ライン116が、TiC14ガス供給源112にはTiC14ガス供給ライン117が、第1のN<sub>2</sub>ガス供給源113には第1のN<sub>2</sub>ガス供給ライン118が、NH<sub>3</sub>ガス供給源114にはNH<sub>3</sub>ガス供給ライン119が、第2のN<sub>2</sub>ガス供給源115には第2のN<sub>2</sub>ガス供給ライン120が、それぞれ接続されている。また、図示しないがArガス供給源も有している。そして、各ガス供給ラインにはマスフローコントローラ122およびマスフローコントローラ122を挟んで2つのバルブ121が設けられている。また、TiC14ガス供給ライン117には、排気管87と繋がるプリフローライン124が接続されている。

#### 【0026】

シャワーヘッド60の第1のガス導入口61にはTiC14ガス供給源112から延びるTiC14ガス供給ライン117が接続されており、このTiC14ガス供給ライン117にはC1F<sub>3</sub>ガス供給源111から延びるC1F<sub>3</sub>ガス供給ライン116および第1のN<sub>2</sub>ガス供給源113から延びる第1のN<sub>2</sub>ガス供給ライン118が接続されている。また、第2のガス導入口62にはNH<sub>3</sub>ガス供給源114から延びるNH<sub>3</sub>ガス供給ライン119が接続されており、このNH<sub>3</sub>ガス供給ライン119には、第2のN<sub>2</sub>ガス供給源115が接続されており、このN<sub>2</sub>ガス供給ライン120が接続されている。したがって、プロセス時に延びる第2のN<sub>2</sub>ガス供給ライン120が接続されている。したがって、プロセス時には、TiC14ガス供給源112からのTiC14ガスが第1のN<sub>2</sub>ガス供給源113からのN<sub>2</sub>ガスとともにTiC14ガス供給ライン117を介してシャワーヘッド60の第1のガス導入口61からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路63、65を経て吐出孔67からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される一方、NH<sub>3</sub>ガス供給源114からの窒化ガスであるNH<sub>3</sub>ガスが第2のN<sub>2</sub>ガス供給源115からのN<sub>2</sub>ガスとともにNH<sub>3</sub>ガス供給ライン119を介してシャワーヘッド60の第2のガス導入口62からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路64、66を経て吐出孔68からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される。すなわち、シャワーヘッド60は、TiC14ガスとNH<sub>3</sub>ガスが独立してTiN成膜チャンバ151内に供給されるポストミックスタイルとなっており、これらは吐出後に混合され反応が生じる。なお、バルブ121およびマスフローコントローラ122は

コントローラ123によって制御される。

[0027]

TiN成膜チャンバ151の底壁151bの中央部には円形の穴85が形成されており、底壁151bにはこの穴85を覆うように下方に向けて突出する排気室86が設けられている。排気室86の側面には排気管87が接続されており、この排気管87には排気装置88が接続されている。そしてこの排気装置88を作動させることによりTi成膜チャンバ51内を、排気室86を介して所定の真圧度まで均一に減圧することが可能となっている。

[0028]

[0029]

[0 0 3 0]

Ti成膜チャンバ51の側壁には、ウェハ搬送室5との間でウェハWの搬入出を行うための搬入出口92と、この搬入出口92を開閉するゲートバルブGとが設けられている。なお、本実施形態においてTi成膜チャンバ51は、Ti成膜チャンバ51の上部に高周波電源が接続されたプラズマCVDであり、その他についてはTiN成膜チャンバ151と同様の構成を有する。

【0031】

図3は、ウェハ昇降機構の他の例を示す図である。本例においてウェハ昇降機構は、ウェハ支持ピン89、支持部90、支持棒93、及び除電ピン94を有して構成される。ウェハ支持ピン89及び支持部90は、例えば、A1203、窒化アルミニウム(A1N)等のセラミック材料や、石英材料により構成されている。また、支持棒93及び除電ピン94は、少なくとも表面が、例えば、Ni、ハステロイ等のNi合金の導電性材料により構成されている。また、除電ピン94は、一部がサセプタ52に接触可能に設けられており、少なくとも除電ピン94がサセプタ52に接触している場合において接地されるよう構成される。この場合、除電ピン94は、サセプタ52におけるウェハWが載置される面と反対の面に接触可能に構成されるのが望ましい。また、ウェハ支持ピン89及び支持部90も少なくとも表面が導電性材料により構成され、除電ピン94と電気的に接続されるのが好ましい。

[0032]

図3(a)から(c)に示す例において、除電ピン94は、その一部が支持棒93の内側に収納可能に構成されている。また、除電ピン94は、ウェハ支持ピン89が昇降する部に構成されている。方向において、支持部90から一部が突出するように構成されている。除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ52に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように構成されるのが望ましい。すなわち、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づく方向に構成されるのが望ましい。

動させる動作において、ウェハ支持ピンがウェハWに接触するよりも先に除電ピン94がサセプタ52に接触するように構成されるのが望ましい。

#### 【0033】

また、除電ピン94は、除電ピン94が支持棒93の内部に収納される方向において力を受けた場合、当該内部に収納され、当該力を受けなくなった場合、当該内部から再度突出するように構成されている。例えば、除電ピン94は、支持棒93の内部において弾性体により支持されている。

#### 【0034】

次に、ウェハ昇降機構の動作について説明する。ウェハWに対するTiN膜の成膜が終了すると、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52から所定の距離離れた位置にある（図3（a））。すなわち、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52に接触していない。

#### 【0035】

駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づける方向に移動させると、まず、除電ピン94がサセプタ52に接触する（図3（b））。サセプタ52の表面には、ウェハWにTiN膜を成膜する工程においてTiN膜が成膜されているため、接地された除電ピン94を介してサセプタ52及びウェハWに蓄積した電荷が除去される。そして、駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をさらに当該方向に移動させると、ウェハ支持ピン89は、ウェハWに接触した後、ウェハWをサセプタ52から持ち上げ保持する。（図3（c））。

#### 【0036】

図3（d）に示す例では、除電ピン94は弾性体により構成される。除電ピン94は、弹性を有する導電性材料により構成されてもよく、また、同図に示すように導電性材料により例えればバネ形状等の弹性を有する形状に構成されてもよい。本例の除電ピン94は、ウェハ支持ピン89の昇降方向において弹性を有するように支持部90上に設けられている。

#### 【0037】

本例においても、除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ52に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように設けられるのが望ましい。本例のウェハ昇降機構は、図3（a）から（c）において説明した例と同様に動作する。

#### 【0038】

以上の例によれば、接地された除電ピン94をサセプタ52に接触させるため、サセプタ52に蓄積された電荷を放電することができる。したがって、ウェハWとサセプタ52との間、又は、ウェハWとサセプタ52の表面のTiN膜との間の電位差をきわめて低くすることができるため、ウェハW上に形成された素子の静電破壊を抑えることができる。

#### 【0039】

次に、本実施形態のTiN膜の成膜方法について説明する。以下において、Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、TiN成膜装置3においてTiN膜を成膜する場合を例に説明する。

#### 【0040】

図4は、TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すフローチャートである。Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12がTi成膜装置1又は2内からウェハ搬送室5へウェハWを取り出す。また、排気装置88がTiN成膜チャンバ151内を真空排気することにより、TiN成膜チャンバ151内を所定の圧力にする。次に、ゲートバルブGを開放し、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入する。次に、ゲートバルブGを開放し、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTiN成膜チャンバ151内へ搬入する（ステップ500）。

#### 【0041】

次に、TiN成膜チャンバ151内にN<sub>2</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスを供給するとともに、ヒー

タ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する。加熱されたウェハWが所定の温度に略安定し、プリフローライン124を介してTiC14のプリフローを行った後、TiC14ガスはTiC14供給ライン177を、NH<sub>3</sub>ガスはバルブ121を、また、N<sub>2</sub>ガスはN<sub>2</sub>ガス供給ライン118及び120を介して、TiN成膜チャンバ151に供給する。このとき、TiN成膜チャンバ151に供給するTiC14及びNH<sub>3</sub>の流量は、ウェハW上におけるTiC14とNH<sub>3</sub>との反応が供給律速となるように設定される。すなわち、ウェハW上においてTiC14とNH<sub>3</sub>とが供給律速領域において反応するように、NH<sub>3</sub>に対するTiC14の分圧比が設定される。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいてTiC14ガスとNH<sub>3</sub>ガスとが反応することにより、ウェハWのTi膜上に第1のTiN膜が成膜される（ステップ510）。

[0 0 4 2]

本実施形態では、ウェハW上におけるTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>との反応が供給律速となるよう、NH<sub>3</sub>とTiCl<sub>4</sub>との流量比がNH<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>が6.0以下に設定される。好みしくは、NH<sub>3</sub>とTiCl<sub>4</sub>との流量比は、NH<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>が2.5~1.5の範囲に設定され、より好みしくは5~7.5の範囲に設定される。また、この場合において、TiCl<sub>4</sub>の流量は6~18 sccmに、また、NH<sub>3</sub>の流量は4.5~9.0 sccmの範囲で設定されるのが好みしい。TiN成膜チャンバ151の内部圧力は、0.3~1.0 Torr (3.94×10<sup>-4</sup>~1.32×10<sup>-2</sup>気圧)、好みしくは、1~8 Torr (1.32×10<sup>-3</sup>~1.06×10<sup>-2</sup>気圧)の範囲で設定される。また、ウェハWの温度は、350~700℃の範囲で設定される。

【0 0 4 3】

第1のTiN膜を成膜した後、TiN成膜チャンバ151に窒素原子を含むガスの一例であるNH<sub>3</sub>を供給することにより、第1のTiN膜をアニールしてもよい。例えば、TiN成膜チャンバ151に供給されるNH<sub>3</sub>ガスの流量は45～90 sccmの範囲で設定され、TiN成膜チャンバ151の内部圧力は0.3～10 Torr ( $3.94 \times 10^{-4} \sim 1.32 \times 10^{-2}$  気圧)、好ましくは、1～8 Torr ( $1.32 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  気圧)の範囲で設定されるまた、ウェハWの温度は350～700℃に設定され、好ましくは500～600℃程度の温度に加熱する。これにより、第1のTiN膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるために、抵抗率が低く、バリア性の良好なTiN膜を得ることができる。

[0 0 4 4]

本実施形態では、窒素原子を含むガスとしてNH<sub>3</sub>ガスにより第1のTiN膜をアニールしているが、他の実施形態として窒素原子を含むガスとして、窒素ガスやモノメチルビドラジンガスを用いてもよく、また、例えば水素ガス等の水素原子を含むガスにより第1のTiN膜をアニールしてもよい。また、本実施形態では第1のTiN膜の成膜及びアニールをTiN成膜チャンバ151、すなわち、同一のチャンバにおいて行っているが、他の実施形態として第1のTiN膜を成膜した後、ウェハWを他のチャンバに搬入し、当該アニールを行ってもよい。

[0 0 4 5]

次に、TiN成膜チャンバ151に供給するTiCl<sub>4</sub>及びNH<sub>3</sub>の流量を、ウェハW上におけるTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>との反応が反応律速となるように変化させる。すなわち、ウェハW上においてTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>とが反応律速領域において反応するように、NH<sub>3</sub>に対するTiCl<sub>4</sub>の分圧比を変化させる。具体的には、当該分圧比が、第1のTiN膜を成膜するステップ（ステップ500）における分圧比より高くなるように、TiCl<sub>4</sub>及びNH<sub>3</sub>の流量を設定する。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいてTiCl<sub>4</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスとが反応することにより、ウェハWの第1のTiN膜上に第2のTiN膜が成膜される（ステップ520）。第2のTiN膜は、第1のTiN膜より厚く形成されるのが望ましい。

[0 0 4 6]

本実施形態では、ウェハW上におけるTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>との反応が反応律速となるよう

に、 $\text{NH}_3$ と $\text{TiC}_{14}$ との流量比が $\text{NH}_3/\text{TiC}_{14}$ が1.6以下に設定される。好ましくは、 $\text{NH}_3$ と $\text{TiC}_{14}$ との流量比は、 $\text{NH}_3/\text{TiC}_{14}$ が0.3～1.0の範囲に設定され、より好ましくは0.7～5の範囲に設定される。また、この場合において、 $\text{TiC}_{14}$ の流量は9～130 sccmに、また、 $\text{NH}_3$ の流量は45～90 sccmの範囲で設定されるのが好ましい。 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151の内部圧力は、0.3～1.0 Torr (3.94 × 10<sup>-4</sup>～1.32 × 10<sup>-2</sup>気圧)、好ましくは、1～8 Torr (1.32 × 10<sup>-3</sup>～1.06 × 10<sup>-2</sup>気圧)の範囲で設定され、好ましくは、1～5 Torr (1.32 × 10<sup>-3</sup>～6.6 × 10<sup>-3</sup>気圧)に設定される。また、ウェハWの温度は、350～700°Cの範囲で設定される。

#### 【0047】

第2の $\text{TiN}$ 膜を成膜した後、 $\text{TiC}_{14}$ 及び $\text{NH}_3$ の供給を停止し、図示しないページラインから $\text{N}_2$ ガスをページガスとして $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に所定の流量で供給することにより、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151内をページし、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151内の残留ガスを除去する。 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151内をページした後、 $\text{N}_2$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151内に供給することにより、第2の $\text{TiN}$ 膜をアニールしてもよい。この場合、第1の $\text{TiN}$ 膜アニールするステップと同様の条件で第2の $\text{TiN}$ 膜をアニールするのが好ましい。これにより、第1の $\text{TiN}$ 膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるために、抵抗率が低く、バリア性の良好な $\text{TiN}$ 膜を得ることができる。

#### 【0048】

図5は、 $\text{TiC}_{14}$ 分圧に対する $\text{TiN}$ 膜の成長速度を示す図である。同図に示すように、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に供給される $\text{NH}_3$ の流量を一定にした状態で、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiC}_{14}$ の分圧を増加させると、 $\text{TiN}$ 膜の成長速度は、 $\text{TiC}_{14}$ の分圧が低い範囲において略一定の割合で増加する(同図の範囲I)。すなわち、 $\text{TiN}$ 膜の成長速度は範囲Iにおいて $\text{TiC}_{14}$ の分圧に略比例して増加する。本実施形態において第1の $\text{TiN}$ 膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiC}_{14}$ の分圧が範囲Iに入るような流量で $\text{TiC}_{14}$ 及び $\text{NH}_3$ を $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。

#### 【0049】

また、 $\text{TiC}_{14}$ の分圧を範囲Iから増加させると、 $\text{TiN}$ 膜の成長速度は、 $\text{TiC}_{14}$ の分圧に略比例して減少する。そして、さらに $\text{TiC}_{14}$ の分圧を増加させると、 $\text{TiN}$ 膜の成長速度は、 $\text{TiC}_{14}$ の分圧によらず略一定となる(同図の範囲II)。本実施形態において第2の $\text{TiN}$ 膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiC}_{14}$ の分圧が範囲IIに入るような流量で $\text{TiC}_{14}$ 及び $\text{NH}_3$ を $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。

#### 【0050】

図6は、第1の $\text{TiN}$ 膜及び第2の $\text{TiN}$ 膜の好ましい成膜条件の一例を示す図である。図6(a)は第1の $\text{TiN}$ 膜の成膜条件を、また、図6(b)は第2の $\text{TiN}$ 膜の成膜条件を示す図である。

#### 【0051】

図6(a)に示すように、第1の $\text{TiN}$ 膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiC}_{14}$ の分圧比が0.13から0.20程度となるような範囲において、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に $\text{TiC}_{14}$ 及び $\text{NH}_3$ を供給することにより成膜されるのが好ましい。この場合、制御部190は、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151の全圧を5 Torr (6.58 × 10<sup>-3</sup> atm)程度に制御するのが好ましい。

#### 【0052】

また、図6(b)に示すように、第2の $\text{TiN}$ 膜は、 $\text{NH}_3$ に対する $\text{TiC}_{14}$ の分圧比が0.20から1.50程度となるような範囲において、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151に $\text{TiC}_{14}$ 及び $\text{NH}_3$ を供給することにより成膜されるのが好ましい。この場合においても、制御部190は、 $\text{TiN}$ 成膜チャンバ151の全圧を5 Torr程度に制御するのが好ましい。

#### 【0053】

図7は、TiN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度が、第2のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。また、本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。また、本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。また、本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。

#### 【0054】

まず、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTiN成膜装置3内のTiN成膜チャンバ151に搬入する（ステップ500）。次に、TiN成膜チャンバ151内にN<sub>2</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する（ステップ502）。ウェハWは、200℃から400℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、300℃から400℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、TiC<sub>14</sub>とNH<sub>3</sub>との反応が供給律速領域において第1のTiN膜をウェハW上に成膜する（ステップ510）。

#### 【0055】

ウェハW上に第1のTiN膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12は、TiN成膜装置3からウェハWを取り出し、TiN成膜装置4内のTiN成膜チャンバ151に搬入する（ステップ512）。次に、TiN成膜チャンバ151内にN<sub>2</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する（ステップ502）。ウェハWは、第1のTiN膜を成膜したときのウェハWの温度、すなわち、TiN成膜装置3内においてウェハWが加熱された温度より高い温度に加熱される。ウェハWは、400℃から700℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、450℃から650℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、TiC<sub>14</sub>とNH<sub>3</sub>との反応が反応律速領域において第2のTiN膜をウェハW上に成膜する（ステップ520）。

#### 【0056】

本実施形態では、第1のTiN膜及び第2のTiN膜をそれぞれ異なるTiN成膜装置において成膜しているが、他の例では、同一のTiN成膜装置においてウェハWの加熱温度を変えることにより、第1のTiN膜及び第2のTiN膜を成膜してもよい。この場合、ウェハW（又はサセプタ52）は、昇温及び／又は降温が高速なランプ加熱により加熱されるのが好ましい。

#### 【0057】

以上の例においては、第1のTiN膜を成膜するステップ及び第2のTiN膜を成膜するステップにおいて、TiC<sub>14</sub>及びNH<sub>3</sub>の流量を制御することにより、それぞれ供給律速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜しているが、他の例においては、チャンバ内の圧力やウェハWの温度等の他のプロセスパラメータを制御することにより、供給律速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜してもよい。

#### 【0058】

図8は、本実施形態の成膜方法により成膜された第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25を備えた半導体装置の一部を示す断面図である。

#### 【0059】

図8(a)は、コンタクトホール22を有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、下地層20、層間絶縁膜21、コンタクトホール22、Ti膜23、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。コンタクトホール22は、下地層20に達するように層間絶縁膜21に形成されている。下地層20へのコンタクト層としてTi膜23が、コンタクトホール22の内壁及び層間絶縁膜21上に形成されており、バリア層として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法によりTi膜23上に形成されている。第2のTiN膜25上に、A1やW等の金属膜を成膜することにより、半導体装置を構成する配線層を形成するとともにコン

タクトホール22を埋め込む。下地層20は、例えば、金属層、多結晶Si等の半導体層、コバルトシリサイド(CoSi)やニッケルシリサイド(NiSi)等のシリサイド層等である。

[0 0 6 0]

図8(b)は、電界効果型トランジスタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、下地層20、ゲート誘電膜26、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下地層20は、ソース及びドレイン並びにチャネルが形成された半導体層であり、当該チャネル上にゲート誘電膜26が形成されており、ゲート電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法によりゲート誘電膜26上に形成されている。ゲート誘電膜26は、例えば酸化ハフニウム(以下、第2の高誘電体材料からなる膜であることが望ましい。

HfO<sub>2</sub>) 导电

【0061】 図8(c)は、キャパシタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、層間絶縁膜21、キャパシタを構成する下部電極27、キャパシタ誘電膜28、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下部電極27は、例えば多結晶Si等の導電体により層間絶縁膜21上に形成されている。下部電極27の表面及び層間絶縁膜26上にキャパシタ誘電膜28が形成されており、上部電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法により誘電体膜26上に形成されている。

[0062]

上記発明の実施の形態を通じて説明された実施例や応用例は、用途に応じて適宜に組み合わせて、又は変更若しくは改良を加えて用いることができ、本発明は上述した実施形態の記載に限定されるものではない。そのような組み合わせ又は変更若しくは改良をえたる形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

### 【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。

【図3】T+N感電装置3を示す断面図である。

【図2】 11N成膜装置3を示す断面図である。

【図3】ウエハ昇降機構の他の例を示す図である。

【図4】TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すノローラーによるスパッタ法によるTiN膜の成長速度を示す図である。

【図5】 $TiC_{1.4}$ 分圧に対する $TiN$ 膜の成長速度を示す図である。

【図6】第1のTiN膜及び第2のTiN膜の成膜条件の一例を示す図である。

〔図7〕TIN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。

本実験形態の成膜方法により成膜された第1の  $T_{iN}$  膜 24 及び第

【図8】本実施形態の成膜方法により成膜させた後、成膜物を剥離する際の剥離装置と当導電性被覆層の一部を示す断面図である。

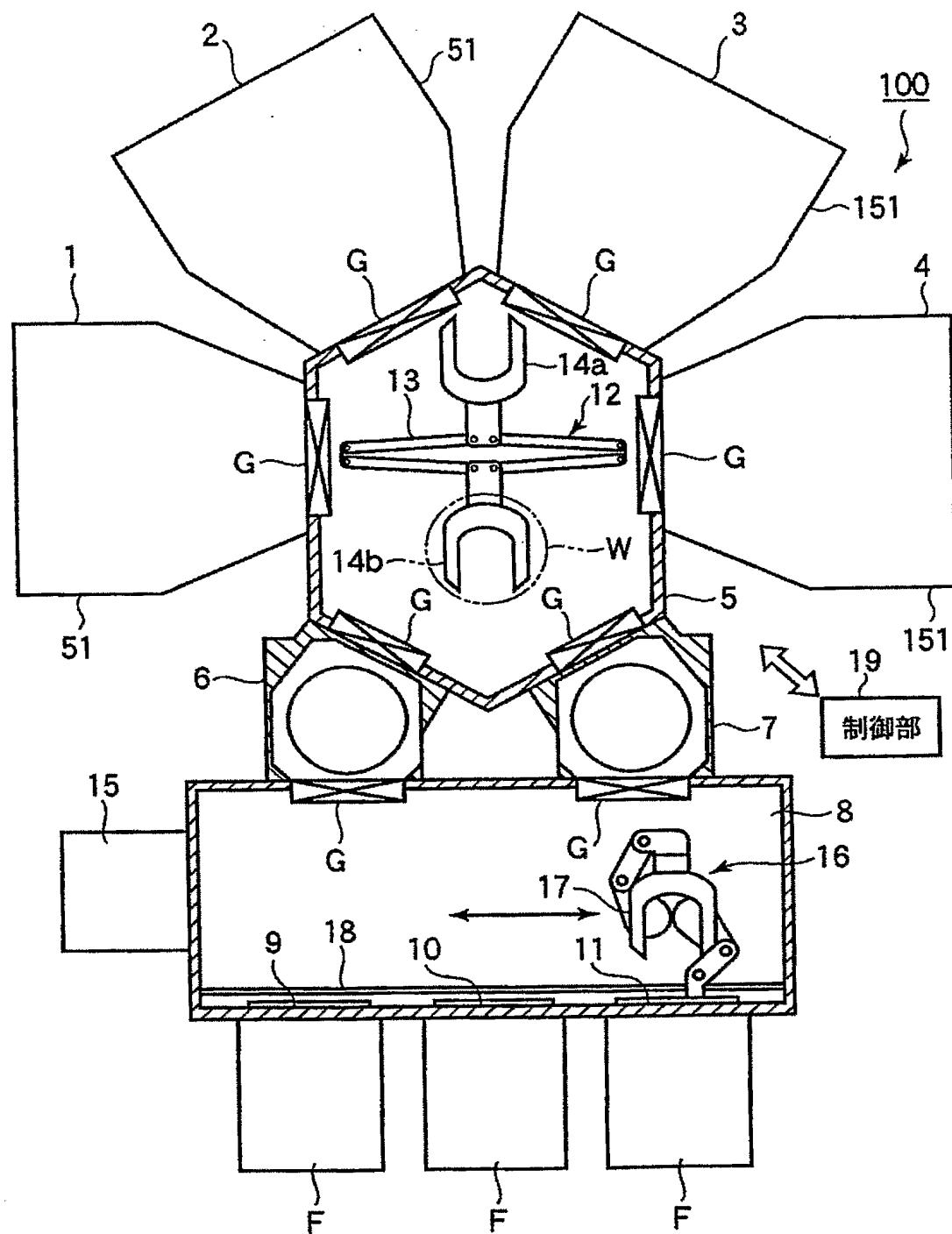
N膜25を備えた半導体装置の一部を小・断面図である。

## 【符号の説明】

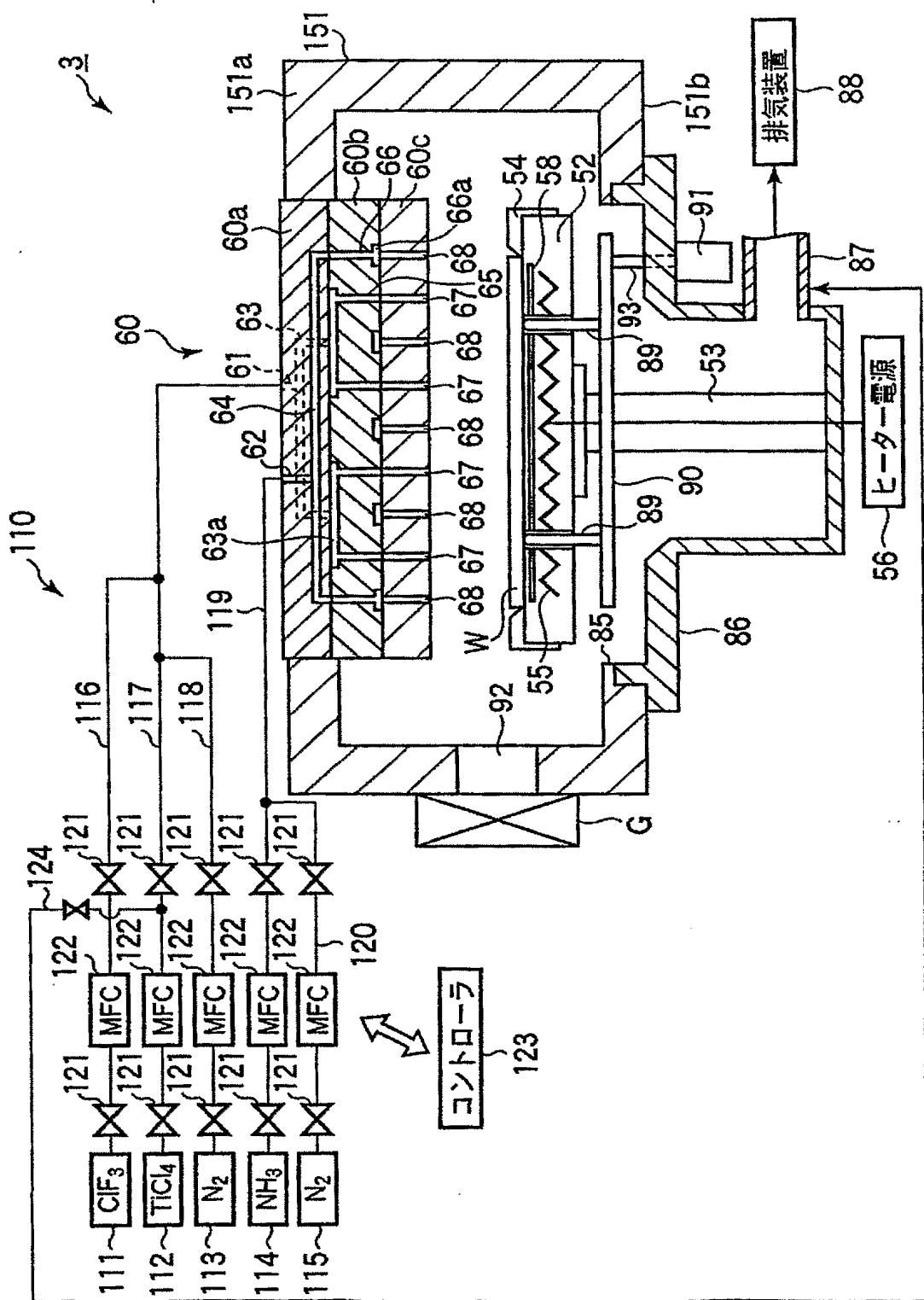
【0 0 6 4】

1、2 . . . Ti 成膜装置、3、4 . . . TiN 成膜装置、5 . . . ウエハ搬送室、6 . . . ロードロック室、8 . . . ウエハ搬入出室、9 . . . ポート、16 . . . ウエハ搬送装置、19 . . . 制御部、51 . . . Ti 成膜チャンバ、52 . . . サセプタ、55 . . . ヒータ、60 . . . シャワーヘッド、89 . . . ウエハ支持ピン、90 . . . 支持部、91 . . . 駆動機構、92 . . . 搬入出口、93 . . . 支持棒、94 . . . 除電ピン、96 . . . ヒータ、97 . . . ヒータ電源、100 . . . 成膜システム、151 . . . TiN 成膜チャンバ、190 . . . 制御部

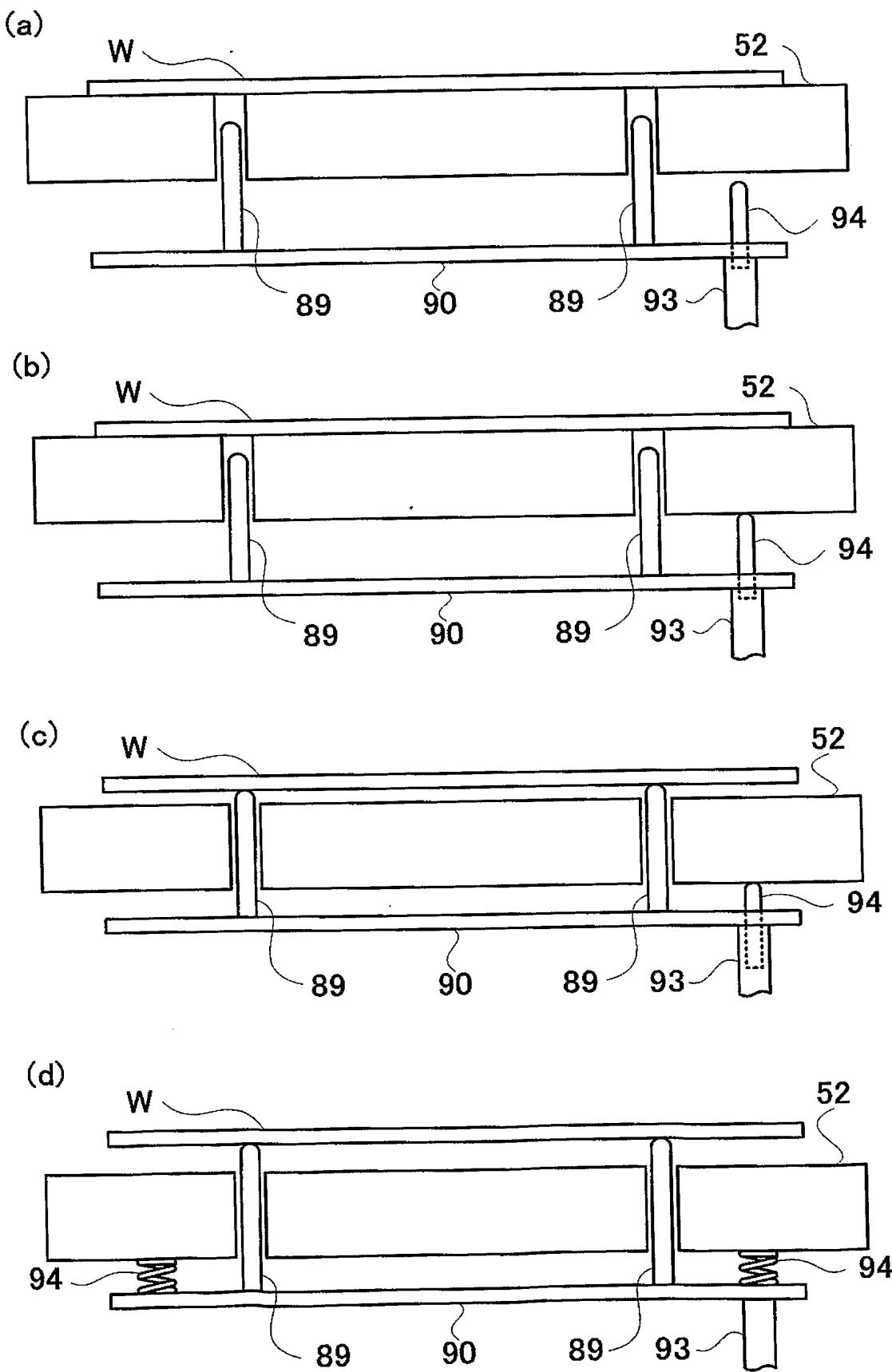
【書類名】 図面  
【図1】



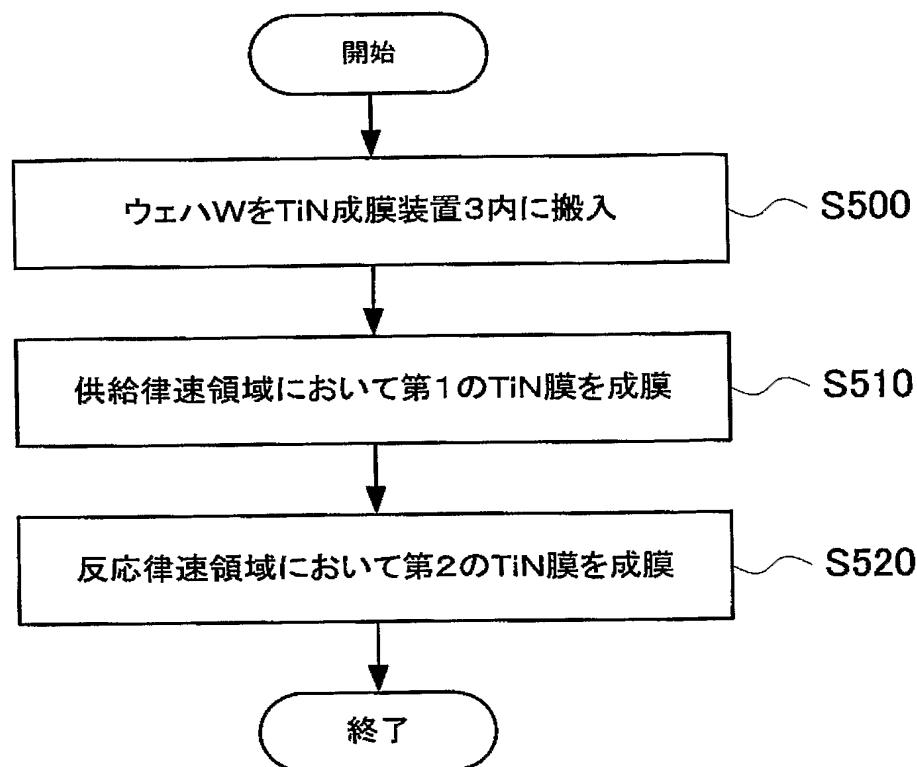
【図2】



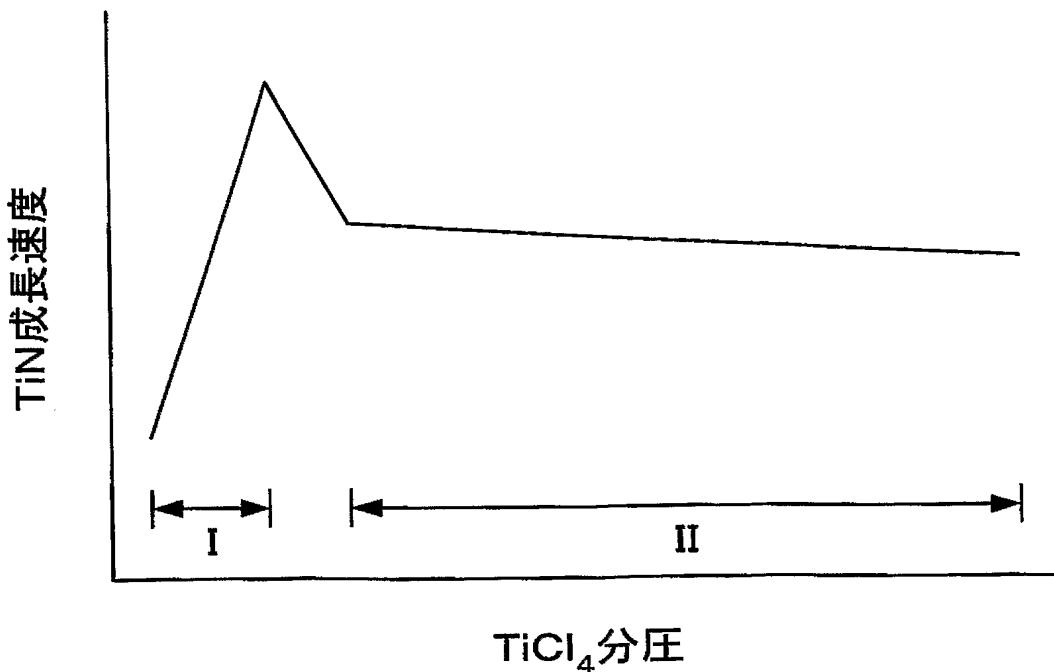
【図3】



【図 4】



【図 5】



【図6】

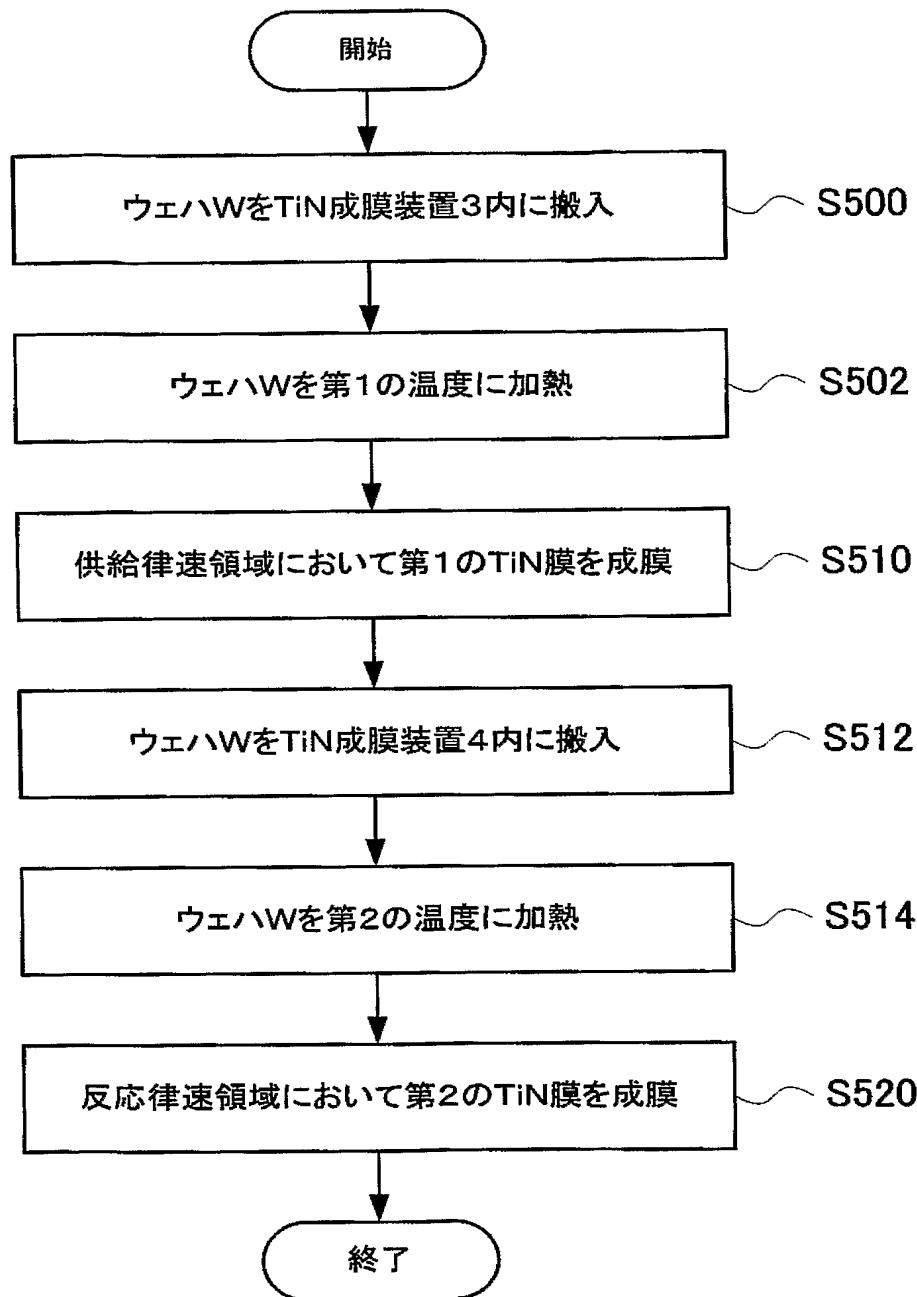
(a)

全圧 (Torr)	全流量 (sccm)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分圧比
5	800	45	6.0~9.0	0.13~0.20
5	1100	60	8.0~12	0.13~0.20
5	1600	90	12~18	0.13~0.20

(b)

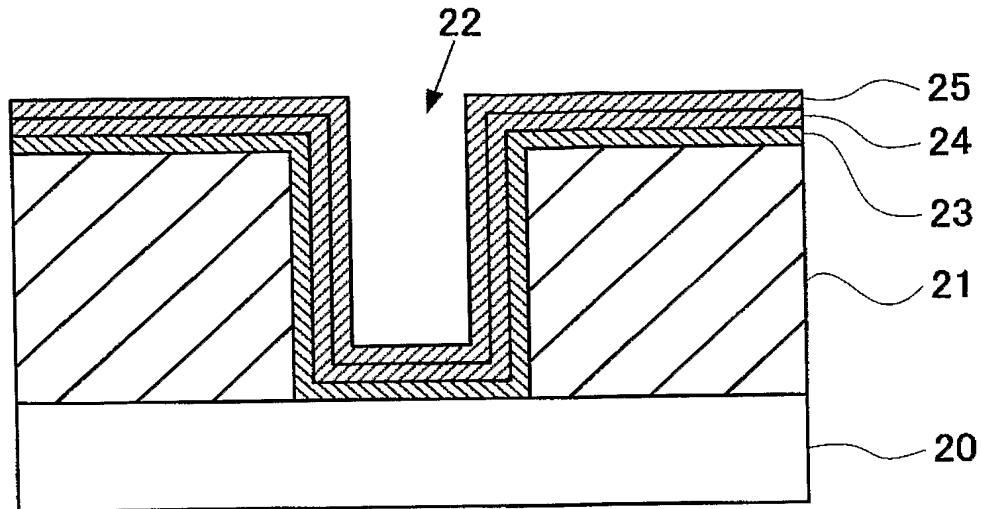
全圧 (Torr)	全流量 (sccm)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分圧比
5	800	45	9.0~65	0.20~1.44
5	1100	60	12~90	0.20~1.50
5	1600	90	18~130	0.20~1.44

【図7】

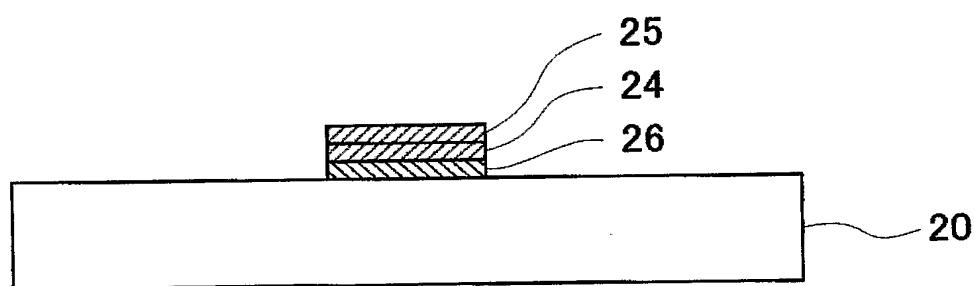


【図8】

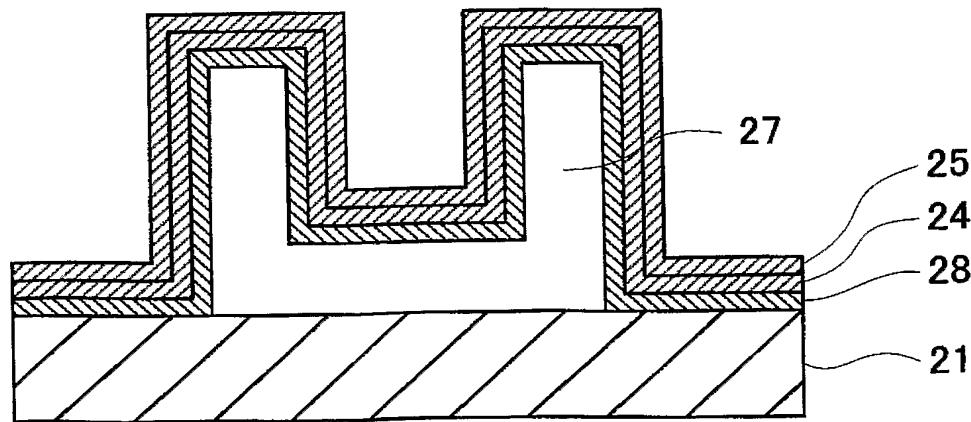
(a)



(b)



(c)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 下地層の腐食の少ない TiN 膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】

四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、四塩化チタンとアンモニアを供給律速領域において反応させることにより、被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、四塩化チタンとアンモニアを反応律速領域において反応させることにより、第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えた成膜方法。

【選択図】 図4

**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願2003-434860
受付番号	50302152119
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月 5日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年12月26日
-------	-------------

特願 2003-434860

出願人履歴情報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日 2003年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
氏名 東京エレクトロン株式会社